

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-214328

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

C09K 5/06
C09K 5/00

(21)Application number : 04-056974

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 06.02.1992

(72)Inventor : FUJITA TOSHINORI
AKIEDA KENJI
SEKOSHI WATARU

(54) THERMAL ENERGY STORAGE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject thermal energy storage material composed of an including substance containing a specific solidifiable thermal energy storage component through a carrier therein so as to be incapable of outflowing, excellent in heat of solidification and further handleability by maintaining a solid state and useful for kitchens, etc.

CONSTITUTION: The objective thermal energy storage material is obtained by including a solidifiable thermal energy storage component, consisting essentially of one or more 18-28C n- α -olefins and having 20-25° C solidifying point and $\geq 90\%$ purity through a carrier such as a bag, a pipe, a hollow ball, etc., therein so as to be incapable of outflowing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214328

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl.⁵

C09K 5/06
5/00

識別記号

庁内整理番号

6917-4H
A 6917-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-56974

(22)出願日 平成4年(1992)2月6日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社
兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 藤田 俊徳

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 秋枝 研次

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 瀬越 渉

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

(54)【発明の名称】 蓄熱材

(57)【要約】

【目的】 20～50℃の凝固点を有して凝固熱が大きく、蓄熱成分が融解して液体状態となっても流出が防止されて蓄熱方式の暖房システムなどに好ましく用いる蓄熱材を得ること。

【構成】 炭素数が18～28のn-α-オレフィンの少なくとも1種を主成分とする凝固点が20～50℃の凝固性蓄熱成分を、保持体を介して流出不能に内蔵する包蔵物からなる蓄熱材。

【効果】 凝固性蓄熱成分に基づいて蓄熱でき、夜間の余剰電力等を利用して発生させた熱や、他の余剰熱等を有効利用できる。また凝固性蓄熱成分が蓄熱量に優れ、不純物含有物も使用でき、取扱性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数が18～28の $n-\alpha$ -オレフィンの少なくとも1種を主成分とする凝固点が20～50℃の凝固性蓄熱成分を、保持体を介して流出不能に内蔵する包蔵物からなることを特徴とする蓄熱材。

【請求項2】 凝固性蓄熱成分と炭化水素系有機高分子とを機械的に混合した包蔵物からなることを特徴とする請求項1に記載の蓄熱材。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、20～50℃の凝固点を有してその凝固熱に優れ、固体状態を保持して取扱性に優れる、暖房用等に好適な蓄熱材に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、温水パイプや電気ヒーター等を敷設した上に床板等を設けてなる床暖房システムが提案されていた。しかしながら、ガスや石油やヒートポンプ等による温水の形成、あるいは電気ヒーターによる加温に多量のエネルギーを要し、エネルギーの消費量が大きい問題点があった。かかるエネルギーの大量消費は、ランニングコストの増大などとして表出する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記に鑑みて本発明者らは、エネルギー消費量の節約をはかるべく鋭意検討を重ねて蓄熱材の凝固熱を利用する方式に想到した。すなわち、液体状態の蓄熱材が高温を維持しつつ潜熱を放出して凝固することに着目し、その凝固熱（潜熱）に基づいて蓄熱する方式に想到した。かかる方式によれば、夜間の余剰電力等を利用して蓄熱材を溶解させ、それが冷却固化（凝固）する際の放熱作用による暖房システムの構築なども可能になる。

【0004】 本発明者らは前記方式を実用化すべく更に鋭意研究を重ねて、暖房等の目的に好ましく用いる蓄熱材は、温水パイプ等の補助熱源がない場合は30～50℃の凝固点を有するもの、ある場合は20～35℃の凝固点を有するものであることを究明した。しかし、融解して液体状態となるためそのままでは実用に供しにくいことが判明した。

【0005】 従って本発明は、20～50℃の凝固点を有して凝固熱が大きく、蓄熱成分が融解して液体状態となっても流出が防止されて蓄熱方式の暖房システムなどに好ましく用いる蓄熱材の開発を課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、炭素数が18～28の $n-\alpha$ -オレフィンの少なくとも1種を主成分とする凝固点が20～50℃の凝固性蓄熱成分を、保持体を介して流出不能に内蔵する包蔵物からなることを特徴とする蓄熱材を提供するものである。

【0007】

【作用】 炭素数が18～28の $n-\alpha$ -オレフィンの単

体やそれらの混合物は、20～50℃、就中25～48℃の凝固点を有し、しかもその凝固熱の大きさに優れて暖房用の凝固性蓄熱成分としての特性に優れている。ちなみにその凝固熱は、通例20cal/g以上である。そしてかかる凝固性蓄熱成分を保持体を介して流出不能に内蔵させた包蔵物とすることにより、凝固性蓄熱成分が融解して液体状態となっても全体としては固体状態を保持し、取扱いが容易である。

【0008】 なお本発明において蓄熱材の凝固点は、DSC（示差走査熱量計）を用いて65℃（液体状態）から15℃（冷却固化（凝固）状態）まで2℃/分の速度で降温した場合において、冷却固化の開始後の放熱量の測定におけるピーク放熱温度を意味する。

【0009】

【発明の構成要素の例示】 本発明の蓄熱材は、凝固性蓄熱成分を保持体を介して流出不能に内蔵する包蔵物からなる。その凝固性蓄熱成分としては、炭素数が18～28、好ましくは20～24の $n-\alpha$ -オレフィンの1種（単体）又は2種以上（混合物）からなり、20～50℃の凝固点を有するものが用いられる。

【0010】 本発明において用いる $n-\alpha$ -オレフィン は、20～50℃、好ましくは25～45℃の凝固点を阻害しない範囲において不純物を含有していてもよい。一般には、蓄熱量の点より50%以上の純度、好ましくは約90%以上の純度を有するものが用いられる。従って、通例の工業用市販品をそのまま用いることができる。

【0011】 前記の不純物としては、例えば炭素数が14、16、30又は32等の α -オレフィン、分岐オレフィン、パラフィンなどがあげられる。なお、芳香族化合物、ナフテン化合物、ジオレフィン等を含まず、 β や γ 等のインナーオレフィンの含有量の少ないものが好ましく用いられる。かかる炭素数が18～28の $n-\alpha$ -オレフィンは、例えばエチレン低重合法などの適宜な方法で調製することができる。

【0012】 凝固性蓄熱成分を保持体を介して流出不能に内蔵する包蔵物の例としては、袋やパイプ、中空ボール等の被覆体で凝固性蓄熱成分を封入したもの、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の有機高分子からなる袋に凝固性蓄熱成分をパック詰めして冷却過程でシートや板等に成形したもの、布、壁、板等の多孔質体に凝固性蓄熱成分を含浸させたもの、マイクロカプセル中に封入したものなどがあげられる。その場合、必要に応じて金属等の伝熱性物質からなる均熱化層を付加することができる。

【0013】 また適宜な有機高分子、就中、炭化水素系有機高分子と凝固性蓄熱成分との固体状混合物からなる包蔵物などもあげることができる。その場合、攪拌処理、混合処理、混練処理等の機械的手段による混合方式が好ましい。機械的手段による混合方式によれば、有機

高分子100重量部あたり300～2000重量部の大量の凝固性蓄熱成分を混合しても、成形加工性に優れ、蓄熱成分が移行（ブリード）しにくくてベトつきにくい包蔵物を容易に得ることができる。

【0014】機械的手段による混合は例えば、溶融物とした一方にそれに膨潤、ないし溶解する他方を攪拌混合する方式、両者を加熱して流動状態ないし溶融物としてそれらを混練、ないし攪拌混合する方式など、適宜な方式で行ってよい。また混練には、例えば2本ロール、パンバリーミキサー、押出機、2軸混練押出機などの通例の混合機を用いることができる。

【0015】前記した炭化水素系有機高分子としては、主鎖が基本的に炭化水素であり、主鎖中における他の成分（例えばO、N、Si、ハロゲン等）の含有量10重量%以下、就中5重量%以下のものが好ましく用いられる。その例としては、オレフィン系ポリマー、熱可塑性エラストマー、炭化水素系ゴムなどがあげられる。炭化水素系有機高分子としては、1種又は2種以上を用いることができ、架橋物とすることもできる。

【0016】前記オレフィン系ポリマーの具体例としては、ポリメチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンのホモポリマー、オレフィン同士のコポリマー、 α -オレフィンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチルの如き他種モノマーとのコポリマー、それらの軽度ハロゲン化されたポリマーなどがあげられる。

【0017】前記熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、エステル系等の公知物のいずれもあげることができ、少なくとも室温から併用する凝固性蓄熱成分の凝固点よりも10℃高い温度域でゴム弾性を有するものが好ましく用いられる。

【0018】前記炭化水素系ゴムの具体例としては、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブチルゴム、イソブレンゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、エチレン・酢酸ビニルゴム、エチレン・エチルアクリレートゴムなどがあげられる。炭化水素系ゴム1～20重量部とオレフィン系ポリマー1～20重量部の併用系、特に化学架橋法、水架橋法、照射架橋法等による架橋系は柔軟性、保形性、成形性、強靱性などの点より好ましく用いられる。

【0019】なお包蔵物は、ガスや発泡剤等による発泡化、シラスバルーン等のバルーンの添加などによる低比重化、あるいは金属やセラミック等の無機系高密度充填材等の添加による高比重化などにより比重を調節することもできる。また、有機繊維や無機繊維の充填、あるいは紐、ワイヤ、不織布、織布、網等の支持体の使用による補強形態とすることもできる。その他、包蔵物には種々の添加剤、酸化防止剤、着色剤、顔料、帯電防止剤、防衛剤、難燃剤、防鼠剤、金属やカーボン等の伝熱材な

どの適宜な配合剤を添加して実用に供することができる。

【0020】また上記の固体状混合物からなる包蔵物は、ペレット等の顆粒物、ないしボール等の塊のほか、流し込み方式、プレス方式、押出成形方式、射出成形方式等の適宜な方式で、紐、シート、板、棒、ハニカム体、パイプ等の任意な形態に加工した包蔵物として実用に供することができる。さらに溶融物の流し込み方式等により、適用箇所に直接展開する方式なども採ることができる。従って本発明の蓄熱材は、使用目的に応じた任意な形態に成形することができる。

【0021】本発明の蓄熱材は、蓄熱式熱源として暖房や保温などの種々の目的に用いることができる。床暖房への適用方式としては例えば、温水の配管を蓄熱材で形成する方式、温水中に顆粒物等からなる蓄熱材を投入して循環させる方式、シート等からなる蓄熱材で温水配管を被覆する方式、床仕上げ材の下に温水配管やヒーター等からなる適宜な熱源と共に板、棒、ハニカム体、パイプ等からなる蓄熱材を敷設する方式などがあげられる。

【0022】

【発明の効果】本発明の蓄熱材によれば、含有の凝固性蓄熱成分に基づいて蓄熱でき、夜間の余剰電力等を利用して発生させた熱や、他の余剰熱等を有効に利用することができる。またその凝固性蓄熱成分が特殊な n - α -オレフィンからなるので20～50℃の凝固点を有し、凝固熱が大きくて蓄熱量に優れており、不純物含有物も使用できる利点を有している。さらに凝固性蓄熱成分の包蔵物からなるので凝固性蓄熱成分が液体状態となっても流出せず、取扱性に優れている。

【0023】

【実施例】

実施例1

n -エイコセン-1：27%（重量%）、 n -ドコセン-1：23%、 n -テトラコセン-1：19%、 n -オクタコセン-1：11%及び n -オクタデセン-1：0.5%からなる混合物（主な不純物：ヘキサコセン-1：15%、ガスクロマトグラフィーによる測定、以下同じ）100部（重量部、以下同じ）と、熱可塑性エラストマー（シェル化学社製、クレイトンG1650、以下同じ）12.5部と、直鎖状ポリエチレンA（密度0.935g/cm³、MI2.1g/10分、以下同じ）7.5部を加熱溶融下に、酸化防止剤（2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体、以下同じ）0.2部と共に攪拌混合して蓄熱材を得た。

【0024】実施例2

純度90%の n -テトラコセン-1（主な不純物：ドコセン-1、ヘキサコセン-1）100部と、熱可塑性エラストマー12.5部と、直鎖状ポリエチレンB（密度0.925g/cm³、MI10g/10分）7.5部を加熱溶融下に、酸化防止剤0.2部と共に攪拌混合して

蓄熱材を得た。

【0025】実施例3

純度90%のn-ドコセン-1（主な不純物：エイコセン-1、テトラコセン-1）100部と、熱可塑性エラストマー12.5部と、直鎖状ポリエチレンC（密度0.910g/cm³、MI14g/10分）7.5部を加熱溶解下に、酸化防止剤0.2部と共に攪拌混合して蓄熱材を得た。

【0026】実施例4

純度86%のn-エイコセン-1（主な不純物：オクタデセン-1、ドコセン-1、以下同じ）100部と、熱可塑性エラストマー12.5部と、直鎖状ポリエチレンA7.5部を加熱溶解下に、酸化防止剤0.2部と共に攪拌混合して蓄熱材を得た。

【0027】実施例5

実施例1で用いたn-α-オレフィン系混合物50部と、純度86%のn-エイコセン-1：50部と、熱可塑性エラストマー12.5部と、直鎖状ポリエチレンA7.5部を加熱溶解下に、酸化防止剤0.2部と共に攪拌混合して蓄熱材を得た。

【0028】実施例6

純度86%のn-エイコセン-1：85部と、純度90%のn-オクタデセン-1（主な不純物：ヘキサデセン-1、エイコセン-1）15部と、熱可塑性エラストマー12.5部と、直鎖状ポリエチレンA7.5部を加熱溶解下に、酸化防止剤0.2部と共に攪拌混合して蓄熱材を得た。

【0029】比較例

実施例1で用いたn-α-オレフィン系混合物100部と酸化防止剤0.2部を攪拌混合し、これを蓄熱材として用いた。

【0030】評価試験

実施例、比較例で得た蓄熱材について下記の特性を調べた。

凝固点及び放熱量

DSCにて65℃から15℃まで2℃/分の速度で降温し、冷却固化後のピーク放熱温度と、その際の放熱量を調べた。

【0031】融点及び吸熱量

DSCにて15℃から65℃まで2℃/分の速度で昇温し、融解開始後のピーク吸熱温度と、その際の吸熱量を調べた。

【0032】ブリード性

蓄熱材を常温で7日間放置したのち、凝固性蓄熱成分が滲み出るか否かを調べ、滲み出ないものを良とした。

【0033】形状保持性

1cm角ブロックの蓄熱材を常温で7日間放置したのち、形状の変化を調べ、ほぼ原形を保持しているものを良、流動又は形状変化したものを不良として評価した。

【0040】前記の結果を表1に示した。なお、いずれの実施例においても得られた包蔵物は柔軟性に優れていた。

【表1】

	凝固点 (℃)	放熱量 (cal/g)	融点 (℃)	吸熱量 (cal/g)	ブリード性	形状保持性
実施例1	35.0	21	36.6	22	良	良
実施例2	43.0	40	48.5	40	良	良
実施例3	34.2	39	39.0	41	良	良
実施例4	23.5	35	29.1	34	良	良
実施例5	27.0	23	30.2	24	良	良
実施例6	22.3	35	25.7	32	良	良
比較例	37.0	24	38.0	25	液状	—